

論文 温度依存性を考慮したセメントの水和発熱特性

浅井あかね*¹、近藤吾郎*²、森田司郎*³

要旨：セメントの水和熱によって初期材令コンクリートが受ける温度履歴を精度よく予測するためには、任意の温度条件下での水和発熱性状を明らかにする必要がある。本研究では、普通強度から超高強度レベルのコンクリートについて、種々の温度条件下での水和発熱特性を新たに開発した試験装置により実測し、その結果を用いて水和発熱特性の温度依存性について検討したものである。また、高性能AE減水剤の使用が水和発熱性状に与える影響についても考察を加えた。

キーワード：高強度コンクリート、水和発熱速度、高性能AE減水剤、アレニウス則

1. はじめに

単位セメント量を増やして高い強度を得ようとするのが、温度応力を増大させたり温度ひび割れを発生させるといった2次的な作用を生じさせる。さらに反応初期に高温の履歴を受けることによって強度発現性が影響を受けることから、高強度コンクリートの品質に与える温度履歴の影響を考慮することは品質管理という課題において必要不可欠といえる。ところが、建築部材のように断面寸法が小さい場合には部材表面からの熱伝達の影響が大きいので、コンクリートの断熱温度上昇曲線から水和発熱特性を与える従来の温度解析手法では実際の温度履歴の高い再現性を得ることは期待できるものではなかった。しかし近年、温度依存性を考慮したセメントの水和発熱モデルを用いて温度履歴を推定しようとする試みが様々になされるようになってきた[1,2]。ところが、これらの水和発熱モデルを裏付ける実験データの多くは、セメントペーストを対象とし、水セメント比の比較的高いものに限られ、しかも温度条件も練り上がりから一定というものに限定されている。これらの実験条件は試験装置の制約によるものであるが、これらのデータに基づいた水和発熱モデルのコンクリートの温度解析への導入が適当と言えるかどうかを検討されないままであるのが現状である。本研究は、一般的な変動温度条件下での水和発熱特性を明らかにし、水和発熱モデルの精度向上を計ったものがある。水和発熱速度に及ぼす温度・水セメント比・セメントの種類・混和剤使用の影響について、一定温度条件で実験を行い、既往の発熱速度モデルについて検討を行った。

表-1 コンクリートの調合

調合名	混和剤	W/C	単位量(kg/m ³)					温度条件(°C)
			W	C	S	G	air	
Nm		56%	297	529	1308		1%	20,37,56
Hc		45%	190	422	840	840	4%	20,37,56
HcA	A(1.5%xC)	45%	190	422	840	840	4%	20,37,56
ScA	A(3%xC)	26%	177	682	784	784	2%	20,37,56
ScP	P(2%xC)	26%	177	682	784	784	2%	20,37,56
Np		60%	655	1091				20
Hp		45%	587	1305				20

* 混和剤Aはアミノスルホン酸系、Pはポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を表す。

*1 京都大学大学院（現エヌティティファシリティーズ）、工修（正会員）

*2 京都大学工学部 助手、工修（正会員）

*3 京都大学工学部 教授、工博（正会員）

2. 実験概要

2. 1 コンクリートの調合と使用材料

コンクリートの調合は表-1に示すように、水セメント比(W/C)が56%、45%、26%の3水準とした。水セメント比56%のNmはモルタルである。水セメント比45%については、

混和剤無添加の調合(Hc)に、アミノスルホン酸系の高性能AE減水剤を用いた調合(HcA)を加えた。また、水セメント比26%のコンクリートについてはアミノスルホン酸系およびポリカルボン酸系の高性能AE減水剤を用いた(それぞれScA、ScP)。これらの5調合については温度は20℃、37℃、56℃の3温度条件とした。また、従来水和発熱の計測が行われているセメントペーストとの比較のために水セメント比60%と45%のペーストを加え20℃の条件で実験を行った(それぞれNp、Hp)。

これらの調合にはすべて普通ポルトランドセメント(OPC)を用いたが、調合Hcについてはビーライト系低発熱セメント(BH：高強度・高流動用、BL：マスコンクリート用)を使用した調合も加え20℃の条件で実験を行った。これらのセメントの鉱物組成を表-2に示す。また、骨材は、粗骨材に、最大径10mmの日野川産砕石(表乾比重2.72g/cm³, F M値6.07, 吸水率1.07%)を、細骨材に野洲川産(表乾比重2.58 g/cm³, FM値2.87, 吸水率1.47%)を使用した。

混練は、セメントペースト(Hp, Np)は手練りとし、モルタルおよびコンクリートにはモルタルミキサーを使用した。高性能AE減水剤の添加方法が水和発熱特性に影響を及ぼすという報告もあるが[3]、ここでは3倍(W/C=26%)または5倍(W/C=45%)の希釈液を同時添加するものとした。試料とするコンクリートは、実験時の養生温度と同温度に制御した恒温室内に材料を長期間保管した後、恒温室内で混練し、練上がり温度をなるべく養生温度と一致させた。

2. 2 水和発熱速度の計測装置

実験に用いた計測装置を図-1に示す。この図に示すように、試料をステンレス製の円筒状の二重容器(内径100mm、内高100mm)内に封入し、二重容器間の温度差(ΔT)を熱電対により計測するものである。容器中に既知量の水を封入し装置を一定温度に保った状態から異なる温度で保たれたシリコンオイル槽内に装置を入れて定常状態になるまでの ΔT を計測するという方法で容器間に充填したシリコンゴムの熱伝導率を求めておくと、試料の発熱速度はこのシリコンゴムの熱伝導率と計測した ΔT から求めることができる。実験の温度条件は、装置全体をシリコンオイル槽内に入れ、シリコンオイルの温度(T_{sur})を制御することで与えた。高発熱速度となる高温養生の場合には、発熱速度のピーク値を過大評価する装置の特性があるので、温度解析により発熱速度をピーク値の3%以内の誤差で測定できるように試料の重量を調整した。また、練上がり温度が養生温度と異なる場合には、コンクリートの温度変化に伴う熱移動が生じるので、コンクリートが養生温度になるまでの計測結果は正確なものではない。しかし、従来のコンダクションマイクロカロリーメーターに比して、対象とするコンクリートをそのまま試料として計測できるので使用する材料や調合・混練方法などに制約がなく、任意の温度条件下で水和発熱量を計測することができるという特徴がある。

表-2 各セメントの鉱物組成

	C3S	C2S	C3A	C3AF
OPC	53%	22%	9%	9%
BH	33%	46%	4%	9%
BL	24%	56%	2%	12%

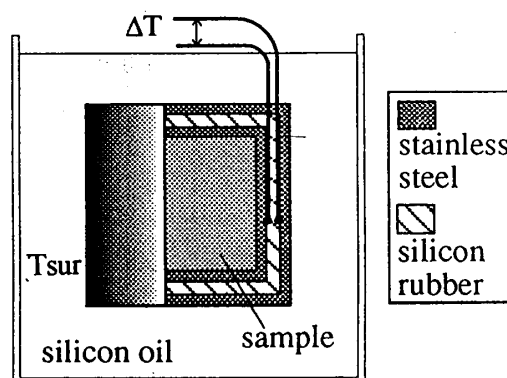


図-1 試験装置

3. 実験結果

3. 1 発熱速度性状

20℃の条件での OPC とビーライト系セメント (BH, BL) の水和発熱速度を比較したものを図-2 に示す。12 時間前後で表れる発熱速度のピーク値はセメントの C3S 量に応じて、水和熱の低減効果があることを示している。なお、セメントの水和発熱はすべてセメント単位重量あたりで表している。図-3 は、水セメント比 45% のコンクリート (Hc) とセメントペースト (Hp) を比較したものであるが、実験を行った 20℃ の条件では両者には有意な差がなく、コンクリートとペーストの水和発熱は水セメント比が等しければ同一であると思われる。なお、水セメント比 60% のセメントペースト (Np) では、ペーストと余剰水が分離し、均一な状態ではなかったため比較から除外した。

Nm, Hc, HcA, ScA, ScP の各調合の発熱速度を調合ごとに図-4 にまとめて示す。混和剤を使用しない図(a)の Nm と図(b)の Hc の 2 調合間にはほとんど差はみられない。一方、図(b)の Hc と高性能 AE 減水剤を加えた図(c)の HcA の比較では、混和剤の使用により C3S の反応の遅延が特徴的であり、また 20℃、37℃ に比べ 56℃ の発熱速度のピーク値が低下している。混和剤を使用した調合では、20℃ や 37℃ に比べ 56℃ では

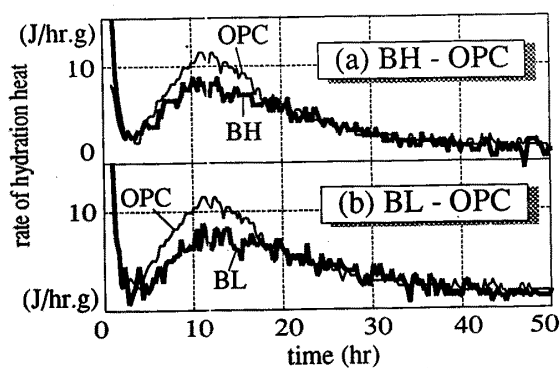


図-2 発熱速度とセメント組成の関係

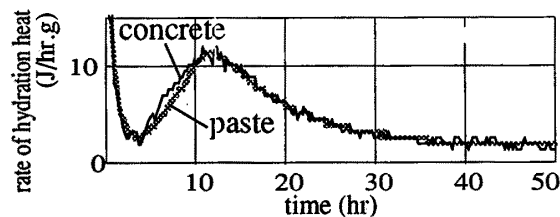


図-3 Hc と Hp の比較

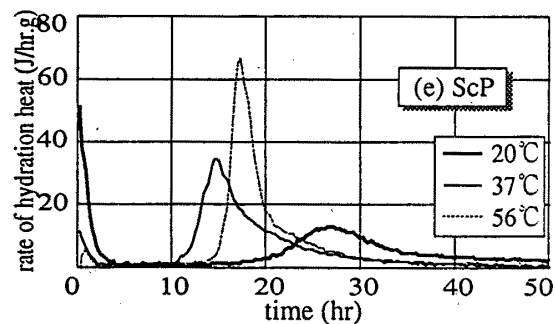
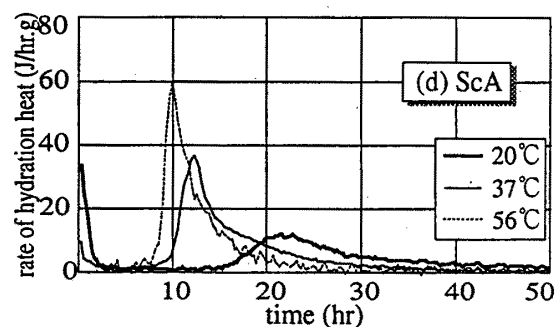
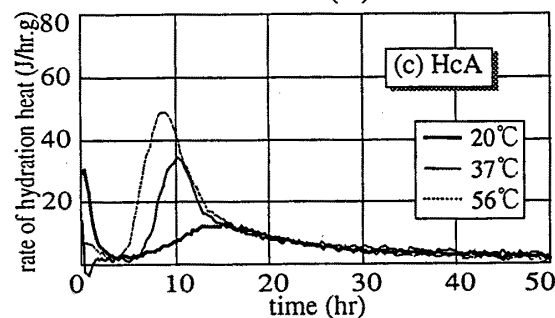
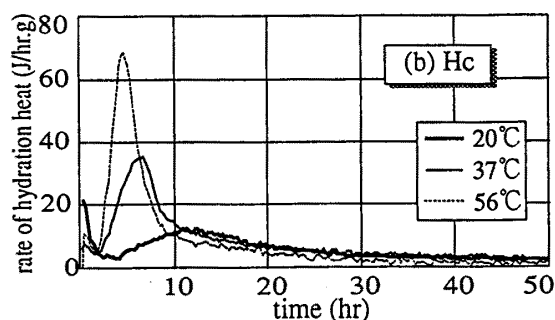
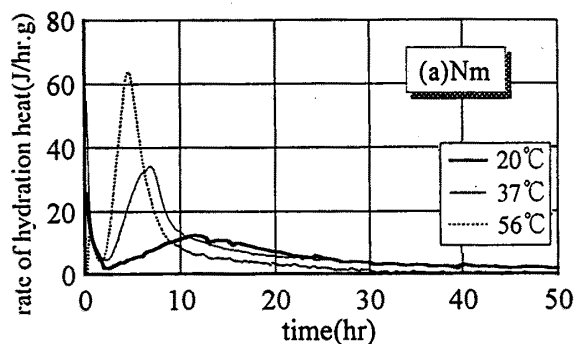


図-4 水和発熱速度の温度依存性

極度に粘性の少ない練り上がりの状態であったことから、混和剤の流動化効果は高温になると増大するものと考えられる。図(d)の ScA では図(c)の HcA に比べ混和剤量が多いため遅延時間が増加している。なお、図-2 から図-4 において、練上がり直後の発熱速度には、コンクリートが練上がり温度から養生温度に平衡するまでの熱移動が含まれているため正確な発熱速度を表すものではない。そこで、図-5 に示すように主反応である C3S の水和発熱速度曲線を定めた。このように定めた始発点は、図-6 に示すように、混和剤のない場合にはいずれの調合でも温度の影響は少ないが、混和剤を使用した場合には変化することから、混和剤の遅延効果に温度依存性があると思われる。この点については、図-5 の始発点の決め方を含めてより詳細な検討が必要であろう。

3.2 水和発熱量

図-5 で定義した始発点からの材齢をとった水和発熱速度曲線について、材齢と積算発熱量の関係性を求めた結果を図-7 に示す。

図(a)の Nm、図(b)の Hc では、56℃では初期の発熱速度が大きい立ち上がり急であるが、材令 50 時間程度で頭打ちとなり 37℃の場合の発熱量を下回ることになる。水セメント比の大きい Nm でこの傾向が顕著である。混和剤

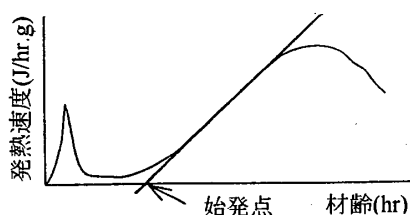


図-5 主反応の始発点の決定

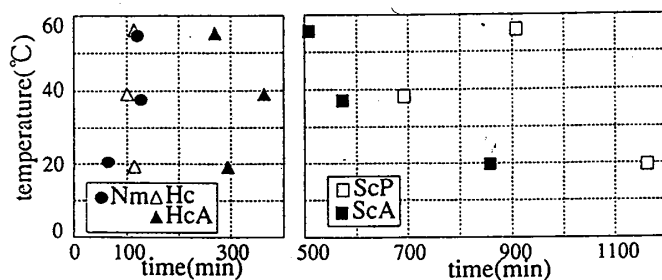


図-6 発熱の始発材齢

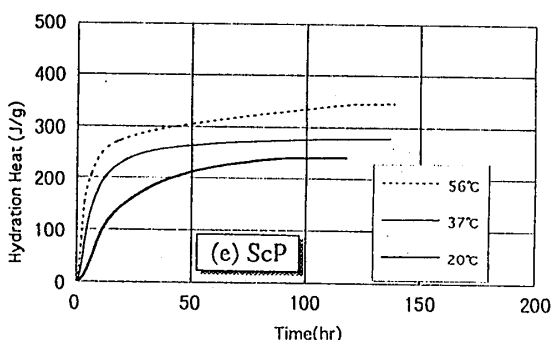
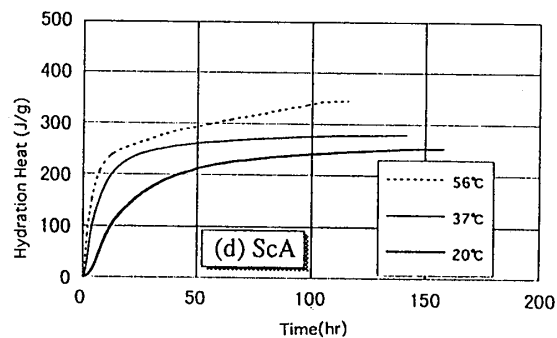
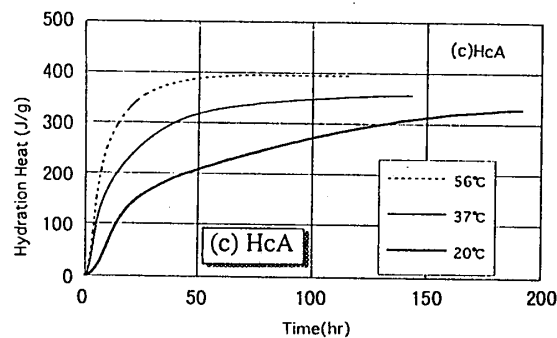
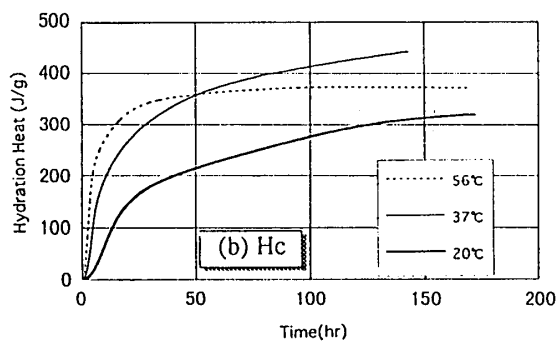
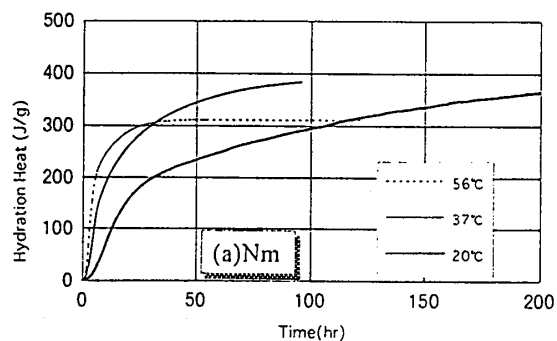


図-7 各調合の発熱量

を添加した図(c)の HcA では、この発熱量の早期の頭打ちはみられない。このような混和剤の影響は図(d)の ScA や図(e)の ScP でもみられる。また、これらの図から、水セメント比 26% の場合には全セメントが反応するために必要な結合水が与えられていないため、水セメント比 45% 以上の場合に比べ小さい発熱量となっている。

4. 水和発熱速度の温度依存モデルの検討

水和発熱速度の温度依存性について、内田らは積算発熱量に基づく水和発熱モデルを提案している[1]。本研究では実験結果を用いてこのモデル化の考え方の限界について検討する。このモデルでは、水和発熱速度の温度依存性はアレニウス則に従い、その活性化エネルギー(E)は水和進行度を表すその時点までの発熱量(積算発熱量 Q)の関数で表すことができるとしたものである。ここでは、(1)式に示すように 20℃ と 37℃ での実験結果を用いて活性化エネルギーを求め、(2)式から同じ積算発熱量(Q)における 56℃ での発熱速度($h_{56}(Q)$)を予測した。

$$E(Q)/R = -\ln(h_{37}(Q)/h_{20}(Q))/(1/310 - 1/293) \quad (1)$$

$$h_{56}(Q) = h_{20}(Q) \cdot \exp(-(E(Q)/R) \cdot (1/329 - 1/293)) \quad (2)$$

ここで、 R は気体定数、 $h_{37}(Q)$ および $h_{20}(Q)$ はそれぞれ図-7 の発熱量 Q の時の 20℃ および 37℃ での発熱速度を表す。

この計算結果を実験値と比較した例を図-8 に示す。図(a)の Hc および図(b)の ScP のいずれも発熱速度のピーク付近で計算値は実験結果を上回るが、この範囲を除けば良好な対応を示している。また、Hc に比べ ScP の方が再現精度が高いことがわかる。一般にセメントの水和反応は C3S の反応のピーク以降までは反応律速に従い、それ以降は水和生成物の層の厚みが増し拡散律速に移行するとされる[4]。反応速度に比べ拡散速度の温度依存性は小さいので、同じ水和進行

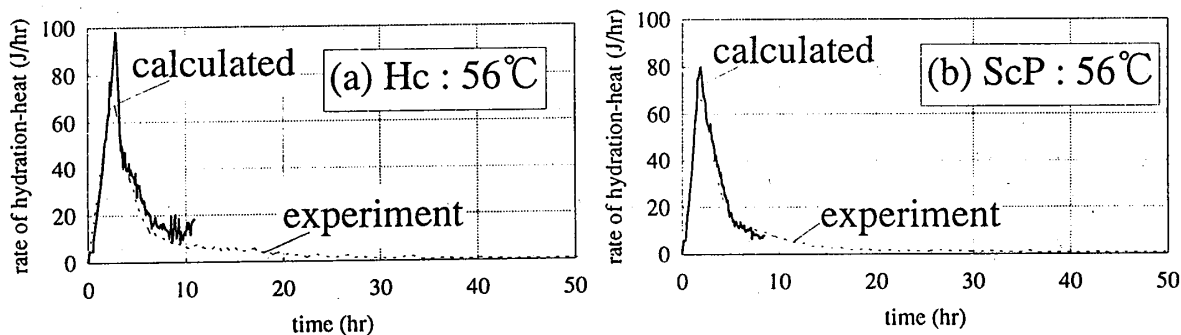


図-8 積算発熱量に基づいた水和発熱モデルによる計算値

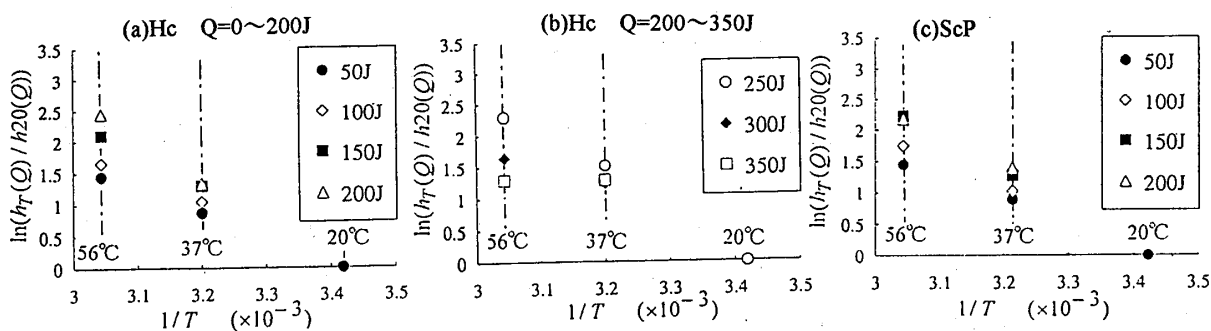


図-9 積算発熱量に基づいた水和発熱速度のアレニウスプロット

度であっても 20℃や 37℃では反応律速であるのに対して、56℃では拡散律速に既に移行している可能性がある。ピーク付近でこのような状況にあると仮定すると、拡散速度の温度活性が判ればピーク付近でも予測精度を確保できると思われる。

さらに、このモデルに基づき 3 温度条件について同一積算発熱時の水和発熱速度について 50J 毎にアレニウスプロットを行った結果を図-9 に示す。この図より、ScP の場合については温度の異なる 3 点の直線性が認められるが Hc では積算発熱量が 200J を限界として上に凸となる。これは図-7 (b)にみられる高温条件での発熱量の逆転が生じるような場合に対しては、積算発熱量で水和進行度を表すことができるとした仮定が成立しないことになり、その結果 ScP に比べ Hc の適合性が劣ることになっている。しかし、この Hc において図-8 では積算発熱量の大きくなったピーク以降でも計算値と実験値は再び対応するようになっている。これは、この領域での計算値の発熱量は同材齢の実験値のものより大きくなっていることに起因している。すなわち、高温条件下での水和生成物は著しく緻密化するので拡散抵抗が増すため水和速度が低下するといわれるが[5]、このこの拡散抵抗の増加を水和発熱量を実際よりも大きく見なすことによって表現できる可能性を示している。

まとめ

本研究で得られた主な知見は以下の通りである。

- 1) 同じセメントを用いて水セメント比の等しいコンクリートとペーストの水和発熱速度を測定した結果、本実験の範囲ではこれらの間の発熱特性に顕著な違いはみられなかった。
- 2) 水セメント比 45%と 56%の場合には、56℃で養生すると、水和開始後 50 時間で発熱は停止し、37℃で養生した場合より発熱量は下回ることになる。高性能 AE 減水剤を添加すると、この高温条件下での発熱量の低下は表れなくなる。
- 3) 水セメント比の小さい高強度のコンクリートでは、水和反応が調合水量によって制限されるため、発熱量は小さくなる。
- 4) 積算発熱量に基づく水和発熱モデルでは、高温の場合にはピーク付近の水和発熱速度を過大評価する傾向がある。この発熱速度の推定値の相違は、反応律速の変化を考慮することで修正できると思われる。また、高温養生により水和発熱量が低下する場合には、このモデルで用いられる積算発熱量を実際の発熱量より大きく与えることで、積算発熱量が大きくなった水和発熱のピーク以降の水和発熱速度を表現できる可能性がある。

謝辞 本研究は文部省科研費（奨励 A、課題番号 06750612）の助成を受けたことを付記する。

参考文献

- [1]内田清彦他：積算発熱量に基づくセメントの水和発熱速度の定式化と温度上昇の予測、コンクリート工学論文、No.86、4-1、コンクリート工学、Vol24、No.4、1986 年
- [2]玄哲他：コンクリートの断熱温度上昇予測モデルに関する研究、コンクリート工学年次論文報告集、Vol.16、No.1、1994 年
- [3]内川浩他：フレッシュセメントペーストの流動性に及ぼす有機混和材の種類と添加方法の影響、流動性コンクリートに関するシンポジウム論文報告集、コンクリート工学協会、1993 年
- [4]大門正機：セメントの科学、内田老鶴園
- [5]近藤連一ほか：セメントの水和におよぼす加熱養生の影響、セメント技術年報、No.27、1973 年